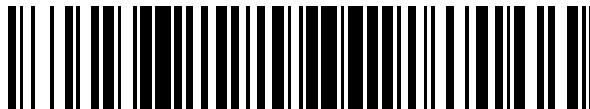


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 998**

21 Número de solicitud: 201830140

51 Int. Cl.:

C01B 32/168 (2007.01)

B01J 13/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

16.02.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.08.2019

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

DOMINGO PASCUAL, Concepción;

LÓPEZ PERIAGO, Ana María;

BORRÁS CABALLERO, Alejandro;

TOBÍAS ROSSELL, Gerard;

GONÇALVES, Gil;

SANDOVAL ROJANO, Stefania y

FRAILE SAINZ, Julio

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN AEROGEL DE ÓXIDO DE GRAFENO**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de un aerogel de óxido de grafeno.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un aerogel tridimensional monolítico de óxido de grafeno que comprende una etapa de gelificación en condiciones supercríticas y una etapa de secado supercrítico. La presente memoria describe una invención enmarcada en el campo del diseño y la síntesis de materiales con alta área superficial.

ES 2 722 998 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de un aerogel de óxido de grafeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un aerogel tridimensional monolítico de óxido de grafeno que comprende una etapa de gelación en condiciones supercríticas y una etapa de secado supercrítico.

La presente memoria describe una invención enmarcada en el campo del diseño y la
10 síntesis de materiales con alta área superficial.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En el contexto actual de desarrollo de nuevos materiales, se observa un creciente esfuerzo enfocado a formular materiales carbonaceos porosos con interés tecnológico,
15 de los que destacan los nanotubos, las nanofibras, los fullerenos y el grafeno en sus diferentes formas. Todos ellos exhiben valores elevados de superficie específica, alta estabilidad química y térmica y relativo bajo coste, lo que los convierte en materiales adecuados en aplicaciones de adsorción.

20 En lo concerniente a los materiales tipo grafeno, cabe mencionar las nanoláminas de grafeno, de óxido de grafeno (GO) y de óxido de grafeno reducido (rGO). Estos materiales consisten en estructuras laminares, donde los átomos de carbono se enlazan formando hexágonos mediante uniones covalentes, véase una representación esquemática de GO en Figura 1 [D. R. Dreyer et al, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2010, 228].
25 Los productos resultantes destacan por sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. En este campo, se realza la importancia de los materiales de grafeno exfoliados. La producción en masa de este compuesto se realiza principalmente a través de la oxidación de grafito a GO mediante ácidos minerales fuertes.

30

En caso de ser necesario para aplicaciones específicas, el GO se reduce a rGO después de tratarlo mediante pirolisis a $T > 1273$ K o tratamiento químico con agentes reductores, tales como el borohidruro o la hidracina [S. Pei, H.M. Cheng, *Carbon* 50,

2012, 3210].

El GO se puede visualizar como una gran macromolécula altamente oxigenada, con presencia de los grupos funcionales más oxigenados en los bordes de la red (véase
5 Figura 1), lo que permite la preparación de dispersiones coloidales estables en agua o alcoholes. Estos grupos oxigenados se pueden eliminar en distintos grados a posteriori, resultando en la formación de óxido de grafeno reducido (rGO), siendo los tratamientos térmicos y químicos los más utilizados. Tanto el GO como el rGO son materiales de elevado interés tecnológico, sobre todo como sólidos porosos
10 tridimensionales (3D) secos [V. Chabot, D. Higgins, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 7, 2014, 1564]. Sin embargo, el secado convencional de las suspensiones de GO, por ejemplo al vacío, conduce a la formación de polvos aglomerados con valores bajos de área superficial ($< 50 \text{ m}^2/\text{g}$) y no a estructuras 3D.

15 Los métodos de liofilización, el uso de plantillas de sacrificio y el "secado en el punto crítico" se presentan como los métodos más eficientes para la obtención de nanoestructuras estables 3D de GO exfoliado con características óptimas de porosidad, superficie específica e interconectividad [Y. Wu *et al. Nature Commun.* Doi: 10.1038/ncomms7141].

20 Para la obtención de esponjas 3D de GO el método más utilizado es la liofilización, precedida o no de una etapa hidrotérmica, en el que se parte de suspensiones acuosas que se criogenizan a 313-323 K, sublimándose posteriormente el agua en condiciones de baja presión.

25 El método de secado en el punto crítico, a pesar de ser muy efectivo, requiere de equipamiento de alta presión y muy alta temperatura, por lo que es menos utilizado. En este proceso, la formación de una interfase se evita al constituirse un fluido supercrítico por aumento de temperatura y presión antes de llevar a cabo su evaporación directamente como gas. Sin embargo, la deshidratación directa de
30 hidrogeles en condiciones supercríticas en general no es viable, ya que el punto crítico del agua se alcanza a 22 MPa y 647 K, parámetros demasiado elevados para mantener la estabilidad térmica y química de muchas de las sustancias a tratar. Para solucionar este inconveniente, la fase acuosa se intercambia antes de su eliminación,
35 preferentemente por un alcohol de cadena corta, acetona, o mezclas de estos. El

disolvente se puede eliminar así a presiones y temperaturas inferiores, 5-7 MPa y 510-520 K (Figura 2) [H.D. Gesser et al., *Chem. Rev.* 89, 1989, 765].

5 Para reducir la temperatura de procesado se han desarrollado métodos que utilizan tecnología basada en CO₂ supercrítico (scCO₂) para el secado de geles [M.A. Worsley, et al *J. Phys.Chem. Lett.* 2, 2011, 921]. Los métodos supercríticos no han sido previamente aplicados al secado de suspensiones que no estén previamente gelificadas.

10 El único método que se ha encontrado descrito para la producción de aerogeles de grafeno es el de secado en el punto crítico a partir de geles en etanol. La utilización de este método conlleva el uso de altas temperaturas ($T > 500$ K), lo que ya de por sí es una desventaja energética. Esta temperatura es suficientemente elevada para producir cambios químicos en el material que se está tratando. Como consecuencia, este
15 tratamiento causa la epoxidación y la reducción de GO a rGO casi en su totalidad, eliminándose los grupos funcionales. El material resultante tiene un bajo grado de hidrofiliidad y es generalmente inestable en agua [C.Y. Kong et al. *J. Supercrit. Fluids* 61, 2012, 206; A. Alazmi et al *Nanoscale*, 8, 2016, 17782; M. Seo et al *Carbon* 64, 2013, 207, S.P. Sasikala et al *Adv. Mater.* 28, 2016, 2663].

20

Por tanto, es necesario desarrollar nuevos procedimientos de obtención de aerogeles de óxido de grafeno que superen las desventajas mencionadas anteriormente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

25 Un gel es un sistema coloidal donde la fase continua es sólida y la discontinua es líquida. Los geles presentan una densidad similar a los líquidos, sin embargo su estructura se asemeja más a la de un sólido. Ciertos geles presentan la capacidad de pasar de un estado coloidal a otro, es decir, permanecen fluidos cuando son agitados y se solidifican cuando permanecen inmóviles. Esta característica se denomina
30 tixotropía. El proceso por el cual se forma un gel se denomina "gelación". Reemplazando el líquido con gas es posible crear aerogeles: materiales con propiedades excepcionales como densidades muy bajas, elevada porosidad y excelente aislamiento térmico.

Los inventores de la presente invención han encontrado un procedimiento de obtención de un aerogel tridimensional monolítico de óxido de grafeno, que se lleva a cabo preferiblemente en condiciones isotérmicas e isobáricas y que comprende las etapas de preparación de una dispersión alcohólica de nanopartículas o plaquetas de óxido de grafeno a temperatura ambiente, un posterior proceso de gelación de dicha dispersión con la ayuda de dióxido de carbono comprimido o supercrítico a una temperatura $T < 370$ K y una presión $P > 6$ MPa) y un secado supercrítico llevado a cabo a una temperatura $T < 370$ K y una $P > 15$ MPa para extraer el líquido que se encuentra dentro del gel.

10

El procedimiento de la presente invención es sostenible ecológicamente, es decir, se lleva a cabo a baja temperatura, menor de 373 K y en presencia de disolventes verdes.

15

En la presente invención se denomina “disolvente verde” a una sustancia/disolvente alternativo a los actuales que reduce el impacto ocasionado por el empleo de disolventes orgánicos. Se obtienen principalmente a partir de materias primas renovables, presentan baja toxicidad y no son corrosivos ni cancerígenos. Ejemplos son alcoholes como el metanol y etanol, ésteres de aceite de soja y lactato de etilo.

20

Un fluido supercrítico es aquel fluido que se encuentra por encima de su presión y temperatura crítica y cuya fase no es ni líquida ni gaseosa, sino que comparte propiedades de ambos estados. Fluye como un gas y es capaz de disolver sustancias como un líquido. Algunos fluidos supercríticos son inertes y no tóxicos, lo que permite clasificarlos como disolventes verdes. Además, son relativamente baratos y sus propiedades son ajustables mediante variaciones de presión.

El aerogel tridimensional monolítico de óxido de grafeno que se obtiene con el procedimiento de la presente invención es una estructura de esponja rígida tridimensional que es estable al aire y en medio acuoso, que presenta una porosidad interconectada de poros de tamaño mesoporoso y que exhibe gran capacidad de adsorción de CO_2 . La adsorción de CO_2 medida a 273 K muestra valores elevados de adsorción, resultando en valores de hasta 100 mL de CO_2 adsorbido por gramos de óxido de grafeno.

35

Los sólidos porosos son clasificados por la IUPAC por su promedio en el tamaño de poro. Materiales con un diámetro de aproximadamente 2 nm son microporosos, con poros en un rango mayor a 50 nm son macroporosos y con poros con un rango comprendido entre 2 nm y 50 nm son mesoporosos.

5

El aerogel tridimensional monolítico de óxido de grafeno que se obtiene con el procedimiento de la presente invención está compuesto por láminas exfoliadas de óxido de grafeno altamente anisotrópicas en su forma, con dimensiones laterales de varias micras, de entre 10 μm y 50 μm y con un grosor de 1-2 nm.

10

La composición química del aerogel obtenido se puede describir de la siguiente manera:

- el número total de átomos de oxígeno por cada 100 átomos totales es > 25 % medido por Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (del inglés X-ray photoelectron spectroscopy, XPS),
- el número total de átomos de carbono por cada 100 átomos totales es > 60 % medido por X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), y
- los grupos oxigenados predominantes pertenecen al grupo funcional C=O (OH).

20

Por tanto, la composición química del aerogel de la presente invención conserva un elevado número de grupos funcionales del óxido de grafeno de partida: el procedimiento de la invención se traduce en un sorprendente bajo grado de reducción de GO a rGO. Los métodos descritos en la literatura resultan en estructuras de materiales carbonaceos porosos similares, pero altamente reducidos ya que utilizan temperaturas mucho más elevadas y disolventes más agresivos. El bajo grado de reducción del aerogel obtenido siguiendo el procedimiento de la presente invención supone una ventaja, puesto que permite post-funcionalizarlos.

30 El aerogel que se obtiene exhibe un área superficial elevada, de entre 100 m^2/g y 250 m^2/g y un alto volumen de poro, de entre 0,9 ml/g y 1,5 mL/g .

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un aerogel tridimensional monolítico estable al aire y en medio acuoso

- compuesto por láminas exfoliadas de óxido de grafeno

- con una porosidad interconectada
- y poros en el rango de los mesoporos

caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 5 laminares o plaquetas de óxido de grafeno;
- (a) preparación de una dispersión alcohólica estable que comprende nanopartículas
- (b) proceso de gelación de la dispersión obtenida en la etapa (a) mediante la adición de dióxido de carbono comprimido o supercrítico a una temperatura $T_1 < 370$ K y una presión $P_1 > 6$ MPa); y
- 10 (c) extracción del líquido comprendido dentro del gel obtenido en la etapa (b) mediante secado supercrítico a una temperatura $T_2 < 370$ K y una presión $P_2 > 15$ MPa.

Preferiblemente, el reactor utilizado en las etapas (a) y (b) consta de un cuerpo de acero inoxidable 316SS de 100 mL que aguanta presiones superiores a los 30 MPa. En el cuerpo del reactor se sitúan dos ventanas de zafiro de manera opuesta y que

15 permiten hacer un seguimiento visual de las reacciones que ocurren en el interior. La muestra a procesar se sitúa dentro del reactor siendo visible a través de las ventanas de zafiro. El reactor se calienta mediante cuatro resistencias insertadas en el cuerpo del reactor. El reactor consta de una entrada de CO_2 . El CO_2 se comprime mediante una bomba de alta presión. El reactor se despresuriza eliminando el CO_2 del reactor

20 mediante una válvula micrométrica. La presión en el reactor se mide y se controla a través de un manómetro (PG) y un transductor de presión (PT, PIC). La temperatura en el reactor se mide y se controla con un termopar (T/C, TIC).

La etapa (a) del procedimiento de la invención se refiere a la preparación de una

25 dispersión alcohólica estable que comprende nanopartículas laminares o plaquetas de óxido de grafeno.

La etapa (a) se puede llevar a cabo mediante intercambio convencional de disolventes, preferiblemente mediante intercambio agua/alcohol.

30

Una vez obtenida la dispersión alcohólica, ésta se transfiere a un reactor, donde se lleva a cabo la etapa (b), un proceso de gelación mediante la adición de un fluido supercrítico a una temperatura $T_1 < 370$ K y una presión $P_1 > 6$ MPa).

35 La gelación convencional descrita en la literatura (estado del arte) requiere el uso de

aditivos contaminantes, o bien altas temperaturas en tratamientos hidrotermales y solvotermales, por lo que la etapa (b) del procedimiento de la presente invención supone una ventaja con respecto al estado del arte.

- 5 Un “fluido supercrítico” es cualquier sustancia que se encuentre en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico.

Los estados de agregación de la materia que se conocen actualmente son cinco: sólido, líquido, gas, plasma y condensado de Bose-Einstein. Un fluido
10 supercrítico es un casi estado con propiedades intermedias entre líquidos y gases.

En un diagrama de fases clásico, las curvas de fusión, sublimación y vaporización muestran las zonas de coexistencia de dos fases. Tan solo hay un punto de coexistencia de tres fases, el llamado punto triple (PT). El
15 cambio de fase se asocia a un cambio brusco de entalpía y densidad. Pero por encima del punto crítico (PC) este cambio no se produce, por tanto, podríamos definir este punto como aquel por encima del cual no se produce licuefacción al presurizar, ni gasificación al calentar; y por ende un fluido supercrítico es aquel que se encuentra por encima de dicho punto.

20

A continuación se resumen las características de un fluido supercrítico.

- No existe interfase gas-líquido
- La compresibilidad isotérmica se hace infinitamente positiva
- El coeficiente de expansión térmica es infinito y positivo
- 25 • La entalpía de vaporización es cero
- Si la densidad se mantiene constante e igual a la densidad crítica la capacidad calorífica a volumen constante tiende al infinito
- La densidad por encima del punto crítico depende básicamente de la presión y la temperatura, pero en cualquier caso está más cercana a la de los líquidos que a la de los gases. La densidad aumenta si lo hace la presión a temperatura constante y si disminuye la temperatura a presión constante.
- 30 • La viscosidad es mucho más baja que la de los líquidos, lo que le confiere propiedades hidrodinámicas muy favorables
- La bajísima tensión superficial permite una alta penetrabilidad a través de
- 35 sólidos porosos y lechos empaquetados.

- Mayores coeficientes de difusión (difusividad) que en líquidos por lo que la transferencia de materia es más favorable

5 En una realización preferida del procedimiento de la invención, las etapas (b) y (c) se llevan a cabo

- en condiciones isobáricas, donde la primera presión P1 es igual a la segunda presión P2, siendo ambas presiones P1 y P2 mayores de 15 MPa y
- en condiciones isotérmicas, donde la primera temperatura T1 es igual a la segunda temperatura.

10

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, las etapas (b) y (c) se llevan a cabo

- en condiciones isobáricas, donde la primera presión P1 es igual a la segunda presión P2, siendo ambas presiones P1 y P2 mayores de 15 MPa.

15

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, las etapas (b) y (c) se llevan a cabo

- en condiciones isotérmicas, donde la primera temperatura T1 es igual a la segunda temperatura T2.

20

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, donde el fluido supercrítico de las etapas (b) y (c) es CO₂ supercrítico.

25 El proceso final para la formación del aerogel de óxido de grafeno es el secado supercrítico. Aquí es donde el líquido que hay dentro del gel es retirado, dejando únicamente la red tridimensional sólida del aerogel.

30 La etapa (c) del procedimiento de la invención se refiere a la extracción del líquido comprendido dentro del gel obtenido en la etapa (b) mediante secado supercrítico a una temperatura $T_2 < 370 \text{ K}$ y $P_2 > 15 \text{ MPa}$. El tratamiento de secado supercrítico trata de eliminar el disolvente del gel obtenido en la etapa (b) sin generar un sistema de dos fases (líquido/vapor) y evitar así las fuerzas capilares que generarían el colapso de la estructura.

35 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus

variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y
5 no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Representación molecular de una lámina de óxido de grafeno (GO), indicando los principales grupos funcionales, así como las dimensiones de las láminas.
10

Figura 2. Representación esquemática de los distintos pasos de reacción utilizados para obtener aerogeles de óxido de grafeno (GO) utilizando el método de secado a baja temperatura con CO₂ supercrítico.

Figura 3. Esquematación del reactor de 100 mL de alta presión (1) con ventanas de zafiro (2) utilizado en los experimentos de preparación de aerogeles por gelificación y secado con scCO₂, en el que se indican los elementos más importantes de resistencias (3) y control de temperatura, presión y flujo de CO₂ circulando desde la entrada (4) hasta la salida (6) y comprimido mediante una bomba de alta presión (5).
15

Figura 4. Tres fotografías ópticas del gel inestable obtenido en el experimento realizado en el Ejemplo 1, fotografiado a distintos tiempos t: t = 0 (inmediatamente después de sacarlo del reactor), después de 1 h (t = 1 h) y después de 10 h (t = 10 h).
20

Figura 5. Cuatro fotografías ópticas del gel estable obtenido en el experimento realizado en el Ejemplo 2, fotografiado a distintos tiempos t: t = 0 (inmediatamente después de sacarlo del reactor), y después de mantener dicho gel en la nevera durante 1 (t = 1 mes), 2 (t = 2 meses) y 3 (t = 3 meses) meses.
25

Figura 6. Dos imágenes de microscopía electrónica de barrido a distintas magnificaciones, 400 (a) y 800 de magnificación (b) mostrando la película obtenida en el experimento realizado en el Ejemplo 2.
30

Figura 7. Una fotografía óptica de la película obtenida en el experimento realizado en

el Ejemplo 3, fotografiado a un tiempo $t = 0$ (inmediatamente después de sacarlo del reactor).

5 **Figura 8.** Dos imágenes de microscopía electrónica de barrido a distintas magnificaciones 300 (a) y 3000 de magnificación (b) mostrando la película obtenida en el experimento realizado en el Ejemplo 3.

10 **Figura 9.** Ocho fotografías ópticas representando la formación del aerogel descrito en el experimento realizado en el Ejemplo 4, fotografiado a distintos tiempos t : $t = 0$ (inmediatamente después de meterlo en el reactor), y después de periodos de 1 h ($t = 1$ h) y 2 h ($t = 2$ h), en el intervalo que va de las 20 h a las 35 h de reacción ($t = 20$ -35 h), e inmediatamente después de sacarlo del reactor ($t = 50$ h).

15 **Figura 10.** Dos imágenes de microscopía electrónica de barrido a distintas magnificaciones 3000 (a) y 24000 de magnificación (a) del aerogel obtenido en el experimento realizado en el Ejemplo 4.

Figura 11. Gráfica de adsorción de CO_2 de la muestra obtenida en el Ejemplo 4.

20 **Figura 12.** Cinco fotografías ópticas del aerogel obtenido en el experimento realizado en el Ejemplo 5, fotografiado a distintos tiempos t : $t = 0$ (inmediatamente después de meterlo en el reactor), y después de periodos de $t = 1$ h, $t = 2$ h y $t = 35$ h de reacción, e inmediatamente después de sacarlo del reactor a $t = 50$ h.

25 **Figura 13.** Dos imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas a distintas magnificaciones 1500 (a) y derecha 20000 de magnificación (b) del aerogel obtenida en el experimento realizado en el Ejemplo 5.

Figura 14. Gráfica de adsorción de CO_2 de la muestra obtenida en el Ejemplo 5.

30 EJEMPLOS

A continuación se describe una serie de ensayos realizados por los inventores, que se consideran representativos de la efectividad del método de la invención para la utilización de procesos supercríticos en la preparación de aerogeles de óxido de

grafeno (GO). Se detalla el procedimiento de la invención a título de ejemplo no limitativo y puramente ilustrativo. El procedimiento utilizado está esquematizado en Fig. 2. El procedimiento comienza con una etapa de preparación de muestra previa al tratamiento supercrítico de la siguiente manera:

5

1. Toma de una alícuota de óxido de grafeno (GO) dispersado en agua. La dispersión utilizado en los ejemplos consta de nanopartículas de GO con dimensiones laterales aprox. de 30 μm y tiene una concentración de 4 mg/mL.

10

2. Intercambio de la fase acuosa por un volumen similar de etanol mediante una secuencia de centrifugado (12000 rpm, 30 min), decantación por extracción con pipeta, redispersión en etanol y sonicación (30 min), toda ella repetida un mínimo de 3 veces.

15

3. Trasvase de alícuotas de 1 mL de la dispersión en etanol de concentración aproximada 3 mg/mL a un tubo de ensayo de vidrio de 2 mL con diámetro de 0,7 cm, e introducción del mismo en el reactor de alta presión.

20

Los elementos más importantes de este reactor se han esquematizado en la **Figura 3**: El reactor consta de un cuerpo de acero inoxidable 316SS (1) de 100 mL que aguanta presiones superiores a los 30 MPa (300 bar). En el cuerpo del reactor se sitúan dos ventanas de zafiro (2) de forma opuesta y que permiten hacer un seguimiento visual de las reacciones que ocurren en el interior. La muestra a procesar se sitúa dentro del reactor siendo visible a través de las ventanas de zafiro. El reactor se calienta mediante cuatro resistencias (3) insertadas en el cuerpo del reactor. El reactor consta de una entrada de CO_2 (4). El CO_2 se comprime mediante una bomba de alta presión (5). El reactor se despresuriza eliminando el CO_2 del reactor mediante una válvula micrométrica (6). La presión en el reactor se mide y se controla a través de un manómetro (PG) y un transductor de presión (PT, PIC). La temperatura en el reactor se mide y se controla con un termopar (T/C, TIC).

30

35

En un experimento estándar, un tubo de ensayo conteniendo la dispersión de GO en medio alcohólico se sitúa dentro del cuerpo del reactor (1), visible a través de las ventanas de zafiro (2). El reactor se sella con la muestra dentro, quedando preparado para aumentar la presión y la temperatura. Se añade CO_2 al reactor a presión de botella ($P=6$ MPa) y se sube la temperatura hasta la temperatura de trabajo. A

- continuación se presuriza el reactor hasta la presión de trabajo. Estas condiciones se mantienen durante un periodo de tiempo largo, generalmente superior a 24 h, lo que conduce a la formación de un gel en el tubo de ensayo que esta dentro del reactor. A continuación, se pueden o no modificar las condiciones de presión y temperatura
- 5 (generalmente aumentando ambas ligeramente) para llevar a cabo el secado del gel. Sino se modifican, se considera que se trabaja en condiciones isobáricas e isotérmicas. El secado del gel se consigue eliminando la fase supercrítica del reactor, que se lleva consigo el etanol añadido inicialmente en el tubo de ensayo. Este proceso se puede completar añadiendo mas CO₂ sin etanol directamente de la bomba (5), con
- 10 el objetivo de eliminar en su totalidad el etanol. Finalmente, el reactor se despresuriza por la válvula (6) hasta presión ambiental, manteniendo la temperatura de trabajo. El reactor se deja enfriar a temperatura de laboratorio, y está listo para abrirlo y recuperar la muestra.
- 15 Los ejemplos se llevan a cabo sin agitación, a no ser que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1: Obtención de un gel inestable de óxido de grafeno (GO)

4. Incremento de la presión en el reactor hasta 6 MPa a temperatura ambiente
- 20 (aproximadamente 298 K), seguido de un incremento de la temperatura hasta 368 K y otro de la presión hasta 20 MPa, manteniéndose estas condiciones durante 2 h.
5. Con el reactor a una temperatura de 368 K y una presión de 20 MPa, se pasan 350 mL de CO₂ en un periodo de 3 h, siendo el flujo aprox. de 1,95 mL/min.
- 25
6. Despresurización lenta del reactor 0,08-0,1 MPa/min a una temperatura de 308 K, dejándolo enfriar finalmente a temperatura ambiente.

Con este protocolo se obtiene un gel inestable que colapsa en unos minutos debido a

30 la evaporación del alcohol que todavía contiene, formando un pequeño monolito de porosidad insignificante. La estructura 3D no se mantiene debido al poco tiempo de gelificación empleado. La **Figura 4** muestra la evolución del gel a distintos tiempos t: t = 0 (al sacarlo del reactor), t = 1 h (húmedo y parcialmente colapsado) y t = 10 h (seco y totalmente colapsado).

35

Ejemplo 2: Obtención de un gel estable de óxido de grafeno (GO)

4. Incremento de la presión en el reactor hasta 6 MPa a temperatura ambiente (aprox. 298 K), manteniéndose estas condiciones durante 18 h.

5

5. Presurización del reactor a 20 MPa y temperatura de 323 K y paso a través del reactor de un flujo de 350 mL de CO₂ en un periodo de 3 h, siendo el flujo aprox. de 1,95 mL/min.

10

6. Enfriamiento del reactor hasta una temperatura de 308 K. Despresurización lenta del reactor 0,08-0,1 MPa/min a una temperatura de 308 K, dejándolo finalmente enfriar a temperatura ambiente.

15

Con este protocolo se obtiene un alcogel estable que, guardado a una temperatura de 279 K en nevera, tarda varios meses en colapsar. En este caso, las etapas de secado y consolidación no han sido eficientes en la obtención de un aerogel 3D seco debido a las bajas temperaturas de proceso empleadas durante todo el proceso.

20

La **Figura 5** muestra la evolución del gel a distintos tiempos t: t = 0 (al sacarlo del reactor), a t = 1 mes en nevera, mostrando un gel con apariencia similar al observado al sacarlo del reactor, y a t = 3 meses en nevera, donde se observa que finalmente el gel ha colapsado.

25

La **Figura 6** muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de la película obtenida a los tres meses.

Ejemplo 3: Obtención de una película de óxido de grafeno (GO)

30

4. Incremento de la temperatura del reactor hasta 368 K y adición de CO₂ hasta una presión de 12 MPa, manteniéndose estas condiciones durante 18 h.

35

5. A una temperatura de 368 K y una presión de 20 MPa, se pone en marcha la agitación del reactor a 300 rpm, a la vez que se pasan 350 mL de CO₂ en un periodo de 3 h siendo el flujo aproximadamente de 1,95 mL/min.

6. Despresurización lenta del reactor 0,08 - 0,1 MPa/min a una temperatura de 308 K, dejándolo enfriar a temperatura ambiente.

5 Con este protocolo se obtiene un film seco, sin estructura 3D ni porosidad. En este caso, la agitación que se ha mantenido en las etapas de consolidación y secado lleva al colapso de la estructura 3D, formándose un film donde las láminas de grafeno se alinean y agregan para reducir el área superficial.

10 La **Figura 7** muestra el film obtenido a un tiempo $t = 0$ (al sacarlo del reactor).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se muestran en la **Figura 8**. En ellas se observa un sistema no poroso.

15 **Ejemplo 4: Obtención de un aerogel de óxido de grafeno (GO) aplicando el método de variación de temperatura y presión**

4. Incremento de la temperatura del reactor hasta 298 K y adición de CO₂ hasta una presión de 6 MPa, manteniéndose estas condiciones durante 18 h.

20 5. Aumento de la temperatura y presión del reactor hasta 368 K y 20 MPa, y paso de 350 mL de CO₂ en un periodo de 3 h, siendo el flujo aproximado de 1,95 mL/min, manteniendo a continuación el reactor en estas condiciones durante 18 h sin flujo.

6. Enfriamiento del reactor hasta una temperatura de 313 K y despresurización lenta
25 0,08-0,1 MPa/min a esta temperatura, dejándolo finalmente enfriar a temperatura ambiente.

30 Con este protocolo se obtiene un monolito 3D de grafeno altamente poroso. En la formación de este aerogel se pueden observar las distintas etapas de reacción descritas anteriormente. El proceso empieza situando la dispersión alcohólica dentro del reactor y presurizándolo con CO₂ comprimido. El CO₂, fase mayoritaria, se va disolviendo en la fase líquida alcohólica lo que expande el etanol, observándose un menisco de líquido por encima del nivel de la dispersión de grafeno (véase **Figura 9** $t = 0$ h). Esta fase líquida disminuye con el paso del tiempo (véase **Figura 9**, $t = 1$ h), y
35 prácticamente no es visible después de un periodo de aproximadamente 2 h (véase

Figura 9, t = 2 h). Paralelamente, se observa el inicio de la formación de un sistema rígido tipo gel acompañado de un cierto hinchamiento de la fase dispersada. La mezcla bidireccional de CO₂ y etanol continúa durante la etapa de secado y consolidación, produciéndose cierto encogimiento radial del gel debido a la menor densidad del CO₂ supercrítico que sustituye al etanol (véase **Figura 9**, t = 20-35 h). Finalmente se obtiene un sólido poroso (véase **Figura 9**, t = 50 h), con un volumen de aproximado de 75 % del volumen ocupado por la dispersión inicial. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra obtenida se muestran en la **Figura 10**. En ellas se observa un sistema poroso interconectado.

10

La deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al carbono C1s obtenida por XPS muestra un contenido en Csp² de 22,7 átomos %, mientras que los grupos funcionales oxigenados predominantes C=O(OH) corresponden a 21,8 átomos %. El método de adsorción/desorción de N₂ a baja temperatura da unas propiedades texturales para esta muestra definidas como 8 nm de tamaño medio de poro, 262 m²/g de área superficial y 1,5 mL/g de volumen de poro (Tabla 1).

15

Tabla 1. Resultados de la caracterización de los materiales obtenidos en los distintos Ejemplos de esta invención, incluyendo las medidas de las propiedades texturales y de la adsorción de CO₂. Sa: superficie específica, Vp: volumen de poro, D: diámetro medio de poro, VadCO₂: volumen adsorbido de CO₂, así como los resultados más representativos de XPS expresados como % atómico.

20

Ej.	Material obtenido	Propiedades texturales (adsorción de N ₂)			Adsorción de CO ₂	Contenido atómico % (datos de XPS)	
		Sa [m ² /g]	Vp [mL/g]	D [nm]	V _{adCO₂} [mL]	Carbono	Oxígeno
4	aerogel	262	1,5	8	114	70,7	28,0
5	aerogel	218	0,7	8	110	67,6	31,2

La adsorción de CO₂ a 273 K es de 114 mL/g (Tabla 1), mostrándose la gráfica de adsorción (fisisorción) en la **Figura 11**.

25

Ejemplo 5: Obtención de un aerogel en condiciones isobáricas e isotérmicas.

4. Incremento de la temperatura del reactor hasta 333 K y adición de CO₂ hasta una presión de 20 MPa, manteniéndose estas condiciones durante 48 h.

5. A una temperatura de 333 K el reactor se despresuriza lentamente (0,08-0,1 MPa/min), dejándolo finalmente enfriar a temperatura ambiente.

Con este protocolo, se obtiene un monolito 3D de grafeno altamente poroso. En la formación de este aerogel se pueden observar las distintas etapas de reacción descritas anteriormente en el Ejemplo 4 (véase **Figura 12**). El encogimiento del monolito con respecto al volumen ocupado por la dispersión inicial es de aproximadamente 15-20 %. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra obtenida se muestran en la **Figura 13**. En ellas se observa un sistema poroso interconectado.

La deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al carbono C1s obtenida por XPS muestra un contenido en Csp² de 15,8 átomos %, mientras que los grupos funcionales oxigenados predominantes C=O(OH) corresponden a 22,8 átomos %. El método de adsorción/desorción de N₂ a baja temperatura da unas propiedades texturales para esta muestra definidas como 8 nm de tamaño medio de poro, 218 m²/g de área superficial y 0,7 mL/g de volumen de poro (Tabla 1).

La adsorción de CO₂ a 273 K es de 110 mL/g (Tabla 1), mostrándose la gráfica de adsorción (fisisorción) en la **Figura 14**.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de un aerogel tridimensional monolítico estable al aire y en medio acuoso
- 5 • compuesto por láminas exfoliadas de óxido de grafeno
- con una porosidad interconectada
- y poros en el rango de los mesoporos
- caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- (a) preparación de una dispersión alcohólica estable que comprende nanopartículas
- 10 laminares o plaquetas de óxido de grafeno;
- (b) proceso de gelación de la dispersión obtenida en la etapa (a) mediante la adición de un fluido supercrítico a una primera temperatura $T1 < 370$ K y una primera presión $P1 > 6$ MPa; y
- (c) extracción del líquido comprendido dentro del gel obtenido en la etapa (b) mediante
- 15 secado supercrítico a una segunda temperatura $T2 < 370$ K y una segunda presión $P2 > 15$ MPa.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa (a) del procedimiento se lleva a cabo mediante intercambio agua/alcohol.
- 20
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde las etapas (b) y (c) se llevan a cabo
- en condiciones isobáricas, donde la primera presión $P1$ es igual a la segunda presión $P2$, siendo ambas presiones $P1$ y $P2$ mayores de 15 MPa y
- 25 • en condiciones isotérmicas, donde la primera temperatura $T1$ es igual a la segunda temperatura $T2$.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde las etapas (b) y (c) se llevan a cabo en condiciones isobáricas, donde la primera presión $P1$ es
- 30 igual a la segunda presión $P2$, siendo ambas presiones $P1$ y $P2$ mayores de 15 MPa.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde las etapas (b) y (c) se llevan a cabo en condiciones isotérmicas, donde la primera temperatura $T1$ es igual a la segunda temperatura.

35

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el fluido supercrítico de las etapas (b) y (c) es CO₂ supercrítico.

5

Figura 1

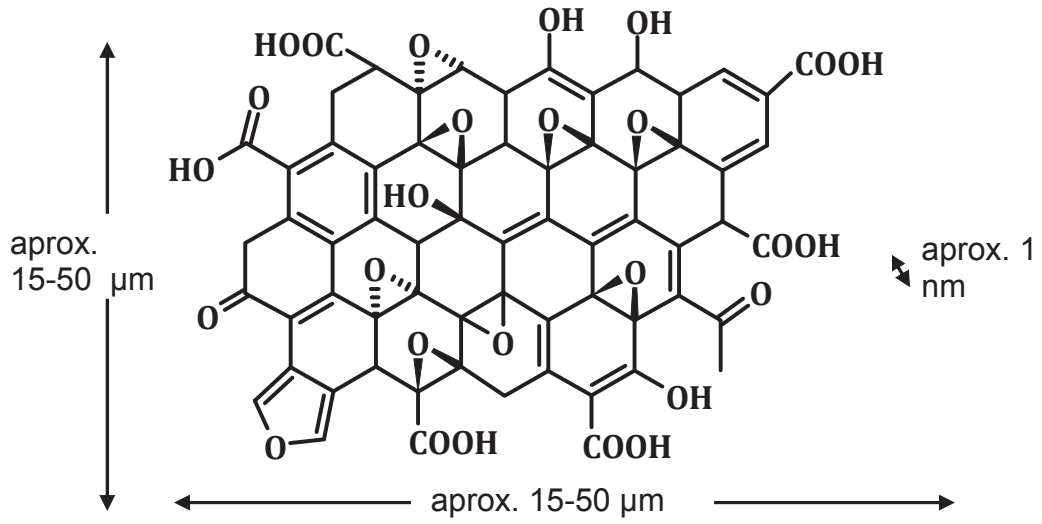


Figura 2

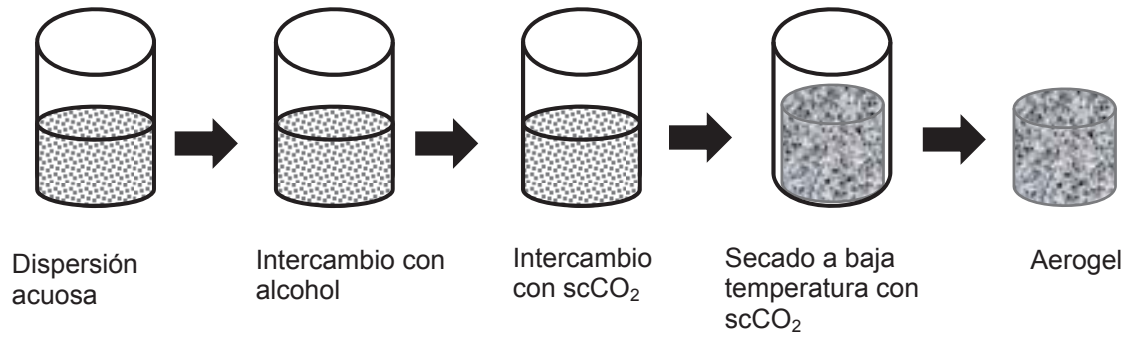


Figura 3

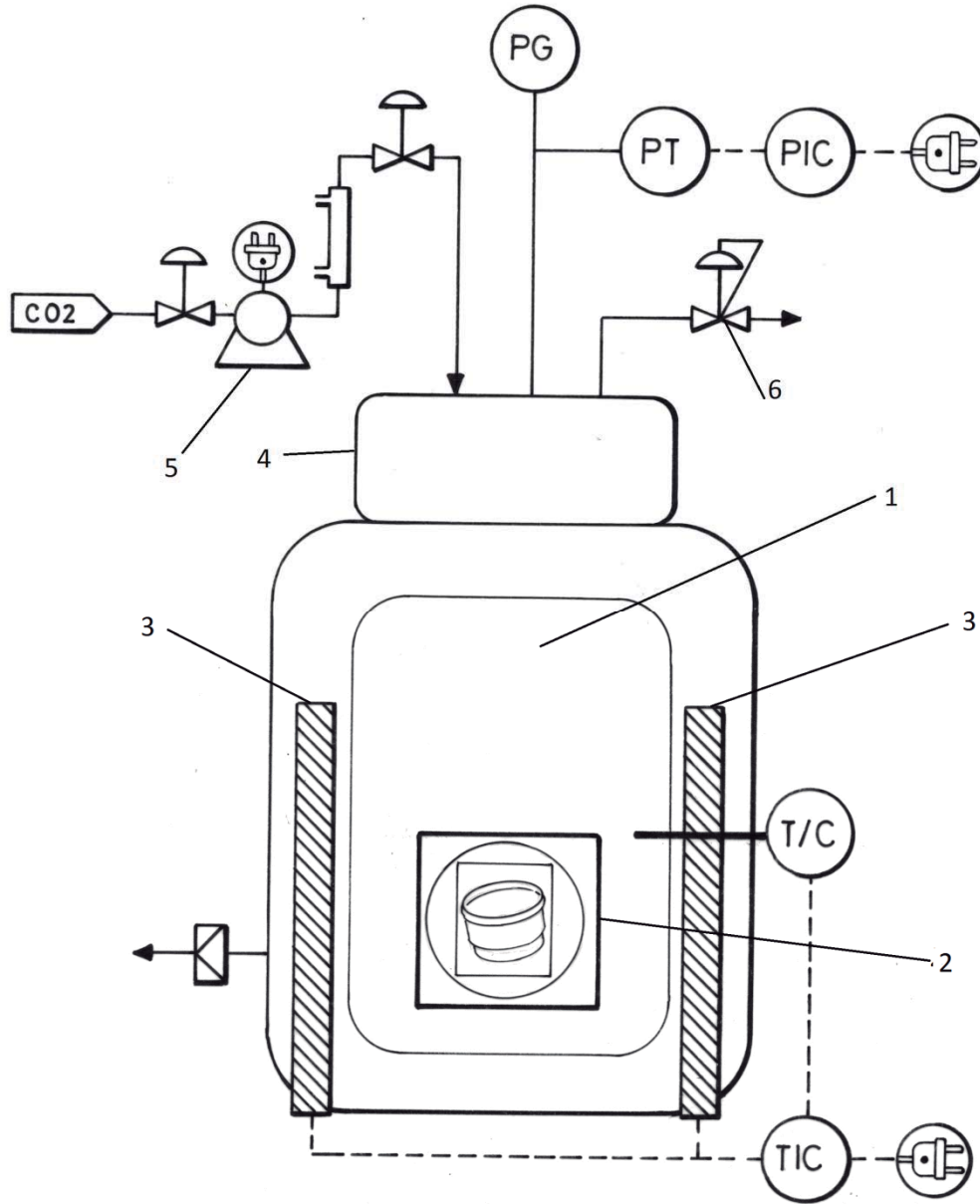


Figura 4

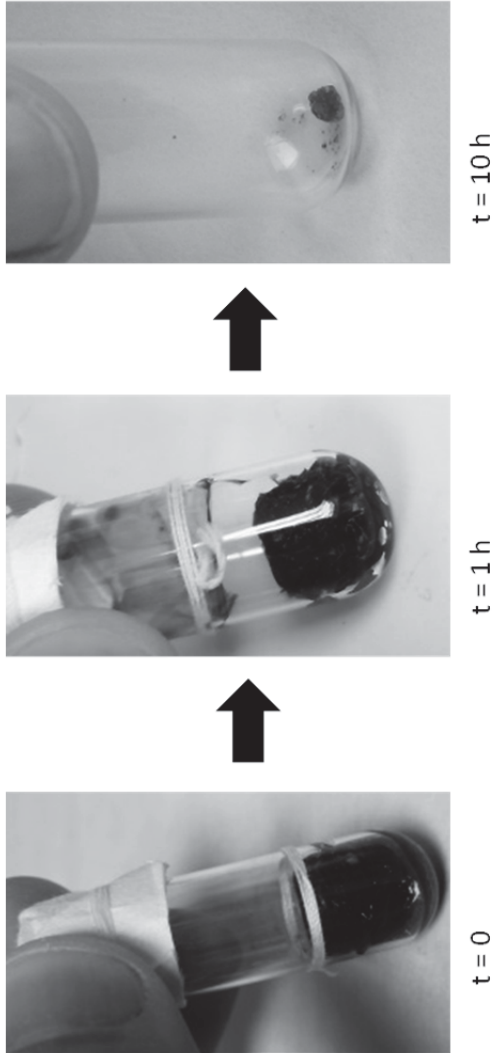


Figura 5

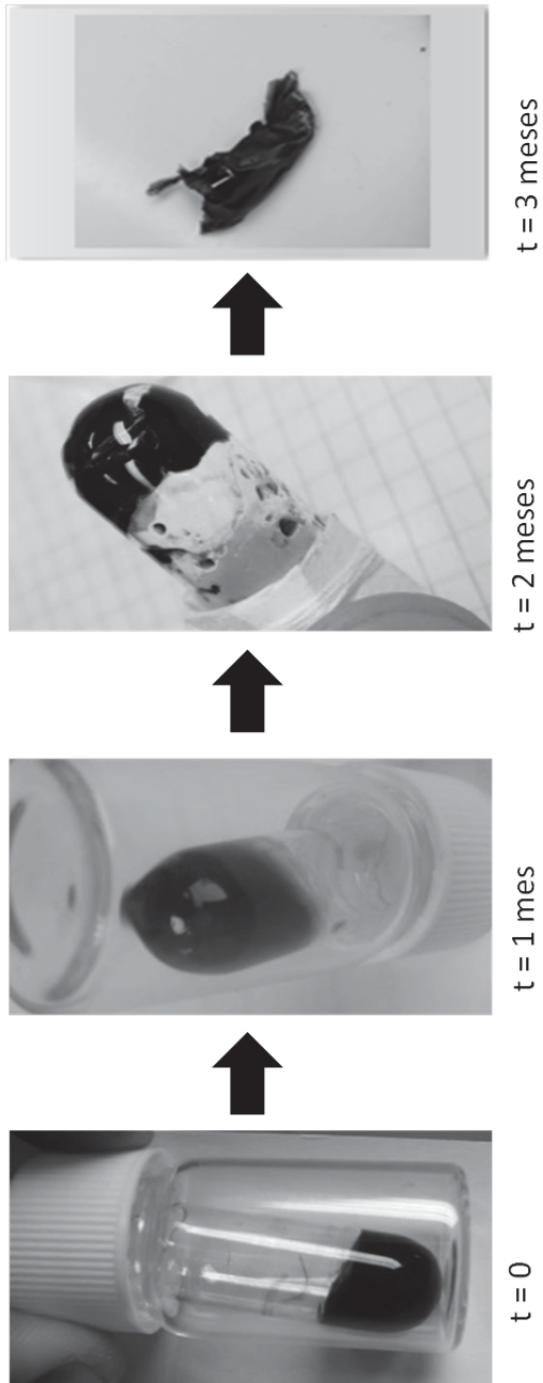
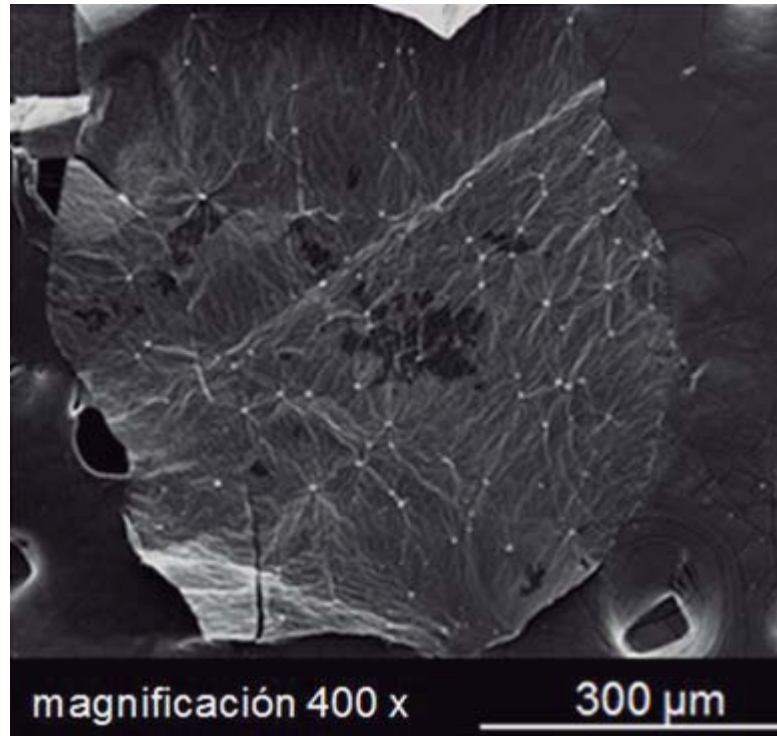


Figura 6

a



b

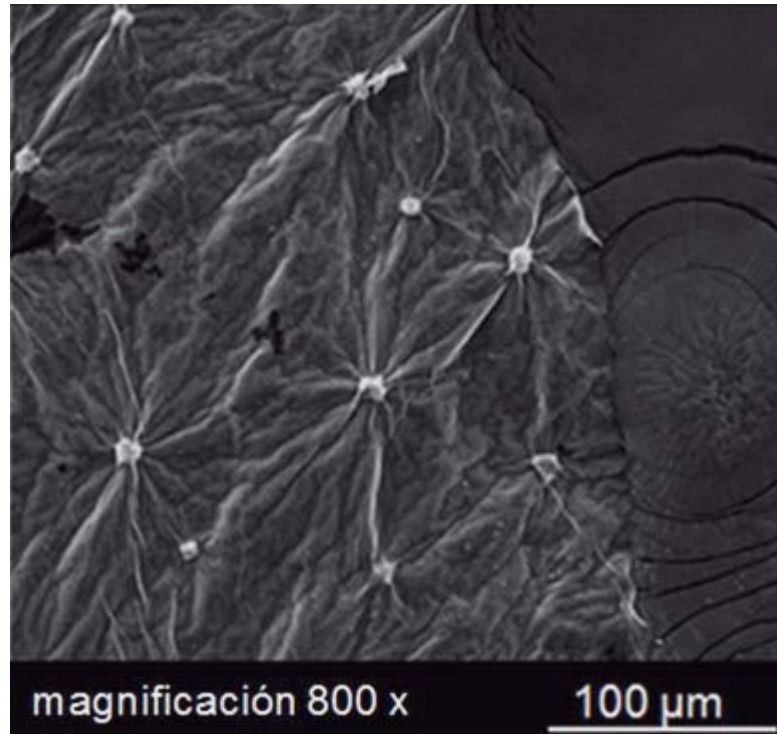
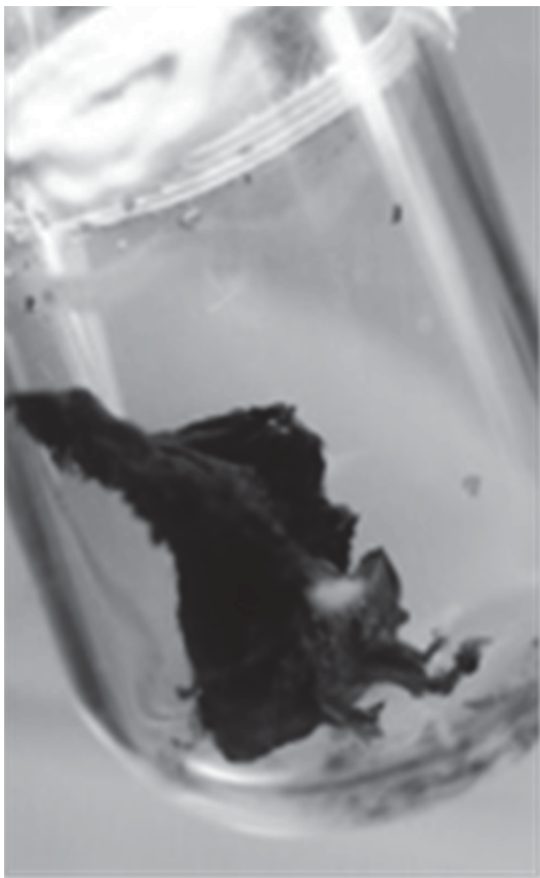


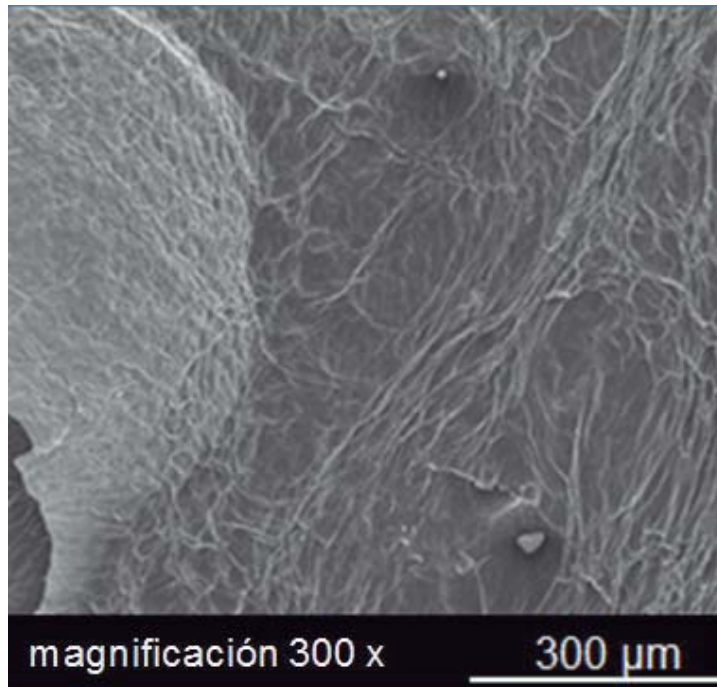
Figura 7



$t = 0$

Figura 8

a



b

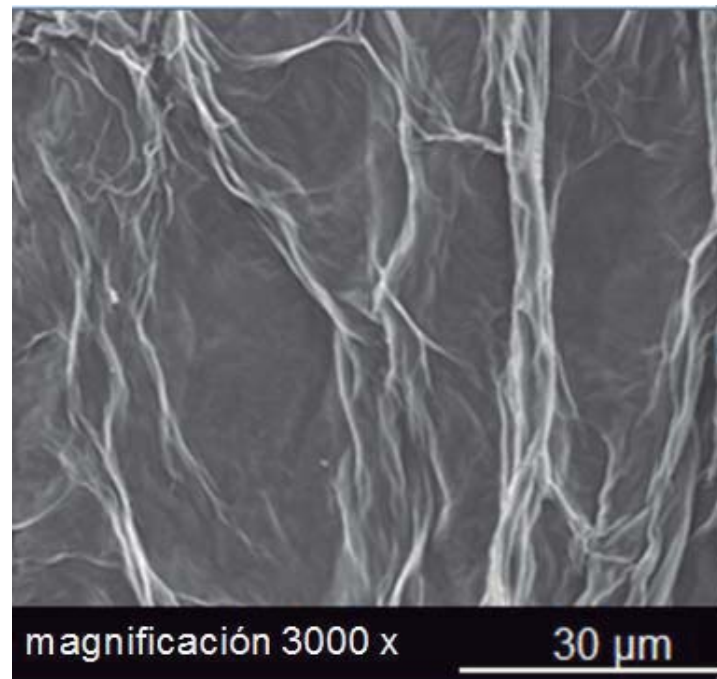


Figura 9

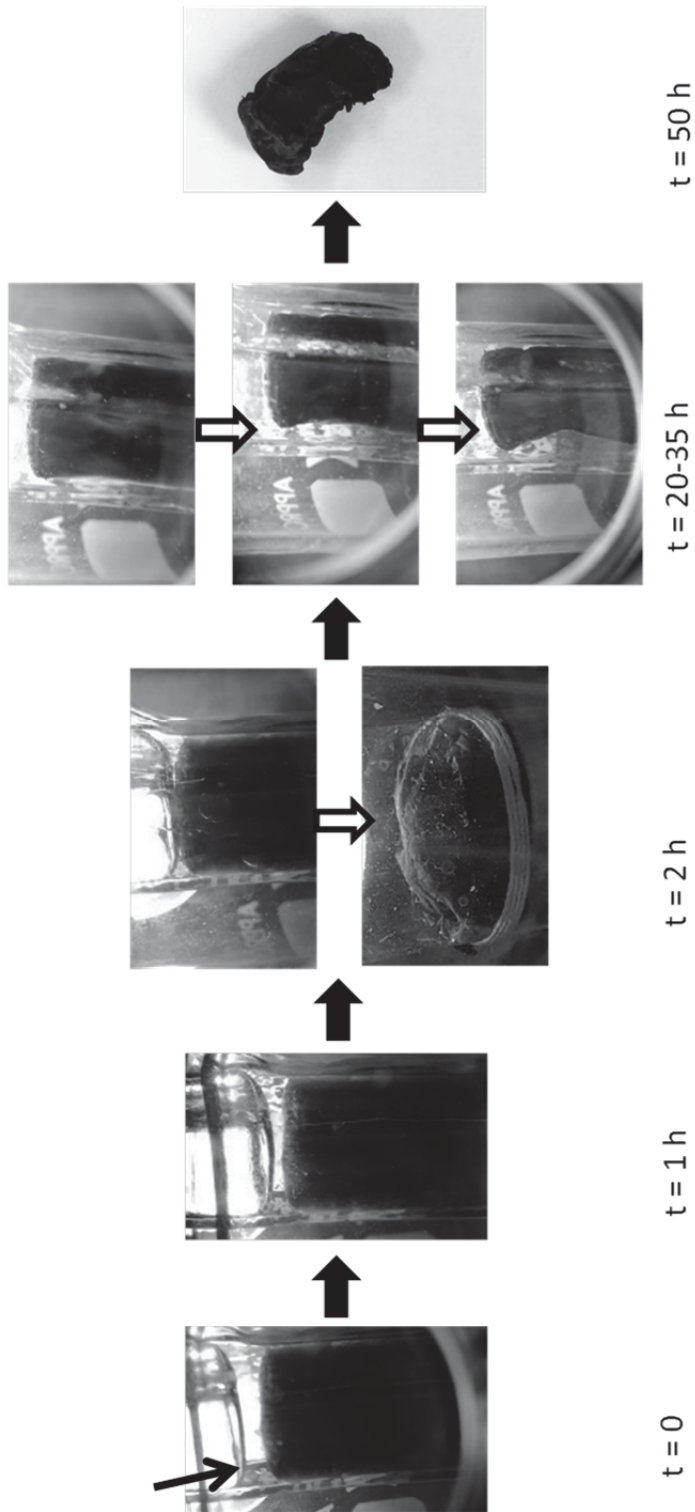
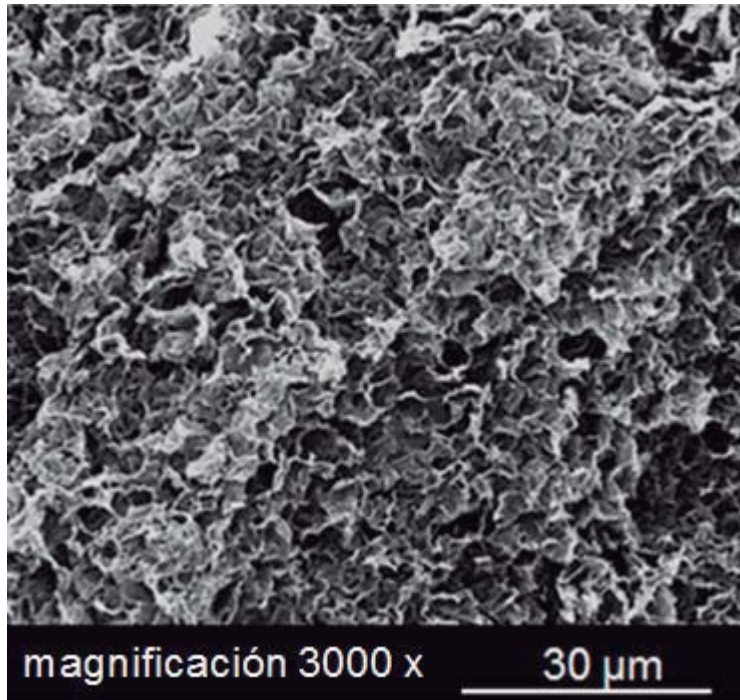


Figura 10

a



b

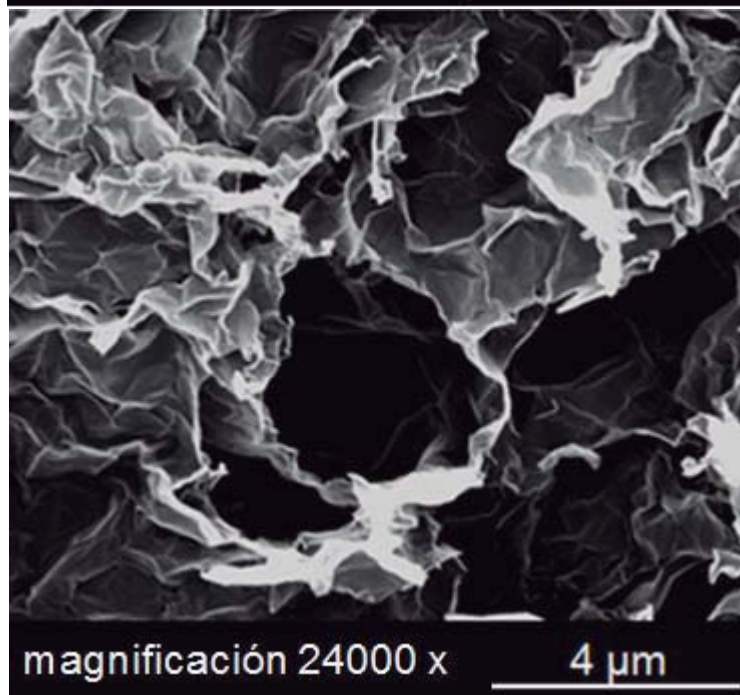


Figura 11

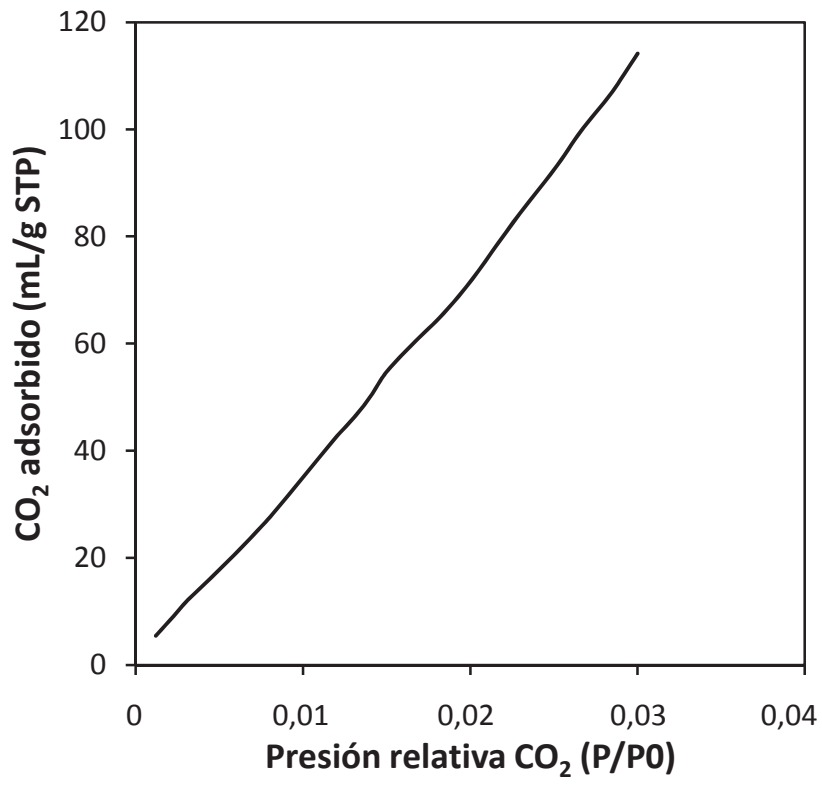


Figura 12

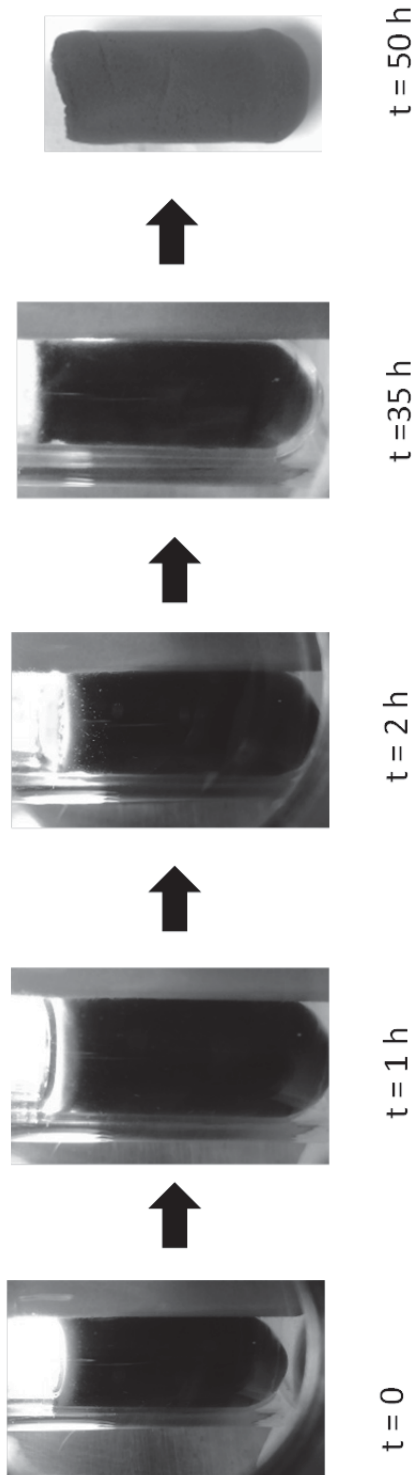
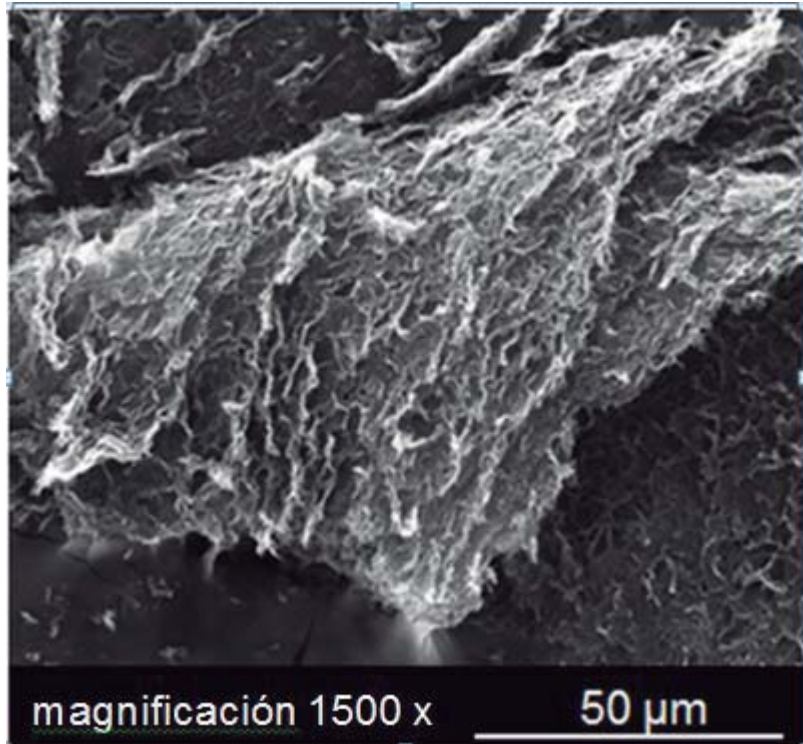


Figura 13

a



b

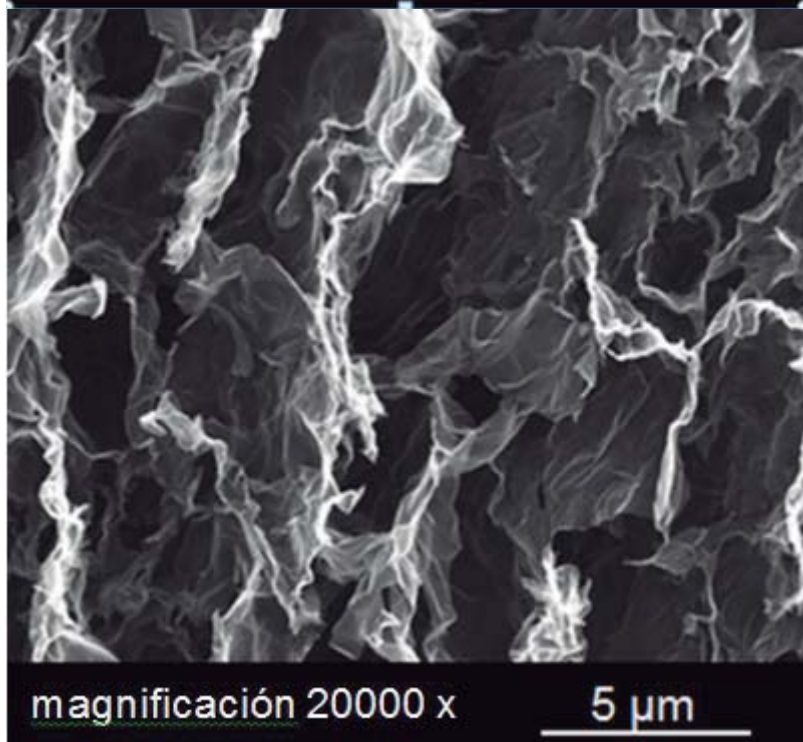
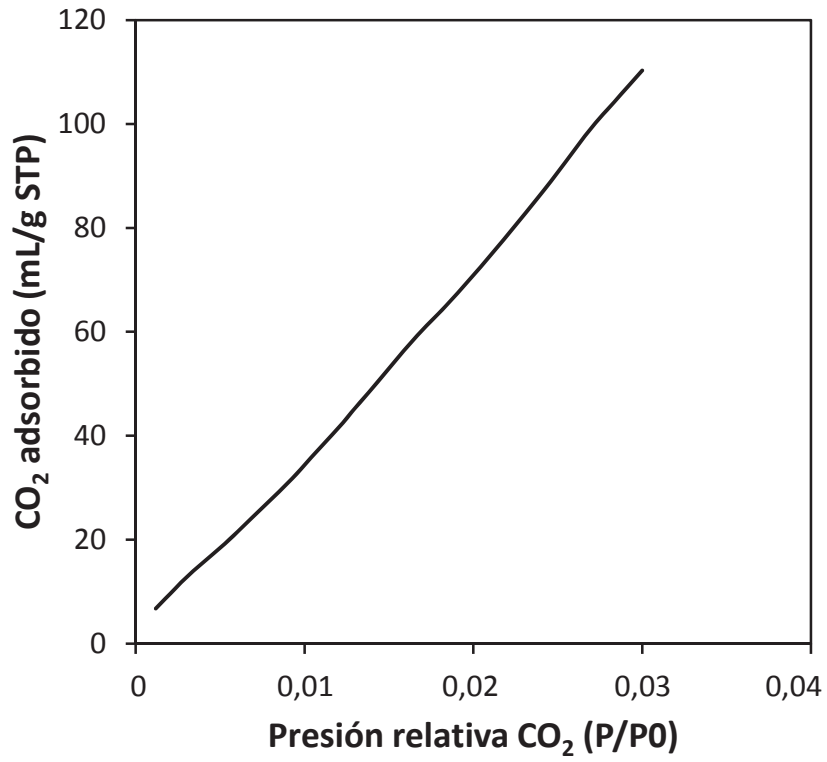


Figura 14





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201830140
②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.02.2018
②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B32/168** (2017.01)
B01J13/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 102941042 A (BEIJING INST TECHNOLOGY) 27/02/2013, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-6
A	CN 107500280 A (UNIV BEIJING CHEM TECH) 22/12/2017, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-6
A	CHENG et al. Enhanced mechanical, thermal, and electric properties of graphene aerogels via supercritical ethanol drying and high temperature thermal reduction. SCIENTIFIC REPORTS, 03/05/2017, Vol. 7, Páginas 1 a11 Recuperado de Internet <URL: https://www.nature.com/articles/s41598-017-01601-x >. página 9	1-6
A	CHENWU YUE. Low-thermal-conductivity nitrogen-doped graphene aerogels for thermal insulation. RSC Advances , 2016, Vol. 6, Páginas 9396 a 9401. página 9397, párrafos [4 - 5]	1-6
A	SARNO et al. Supercritical CO2 processing to improve the electrochemical properties of graphene oxide. J. of Supercritical Fluids , 2016, Vol. 118, Páginas 119-127	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
15.11.2018

Examinador
A. Rua Aguete

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, XPESP, CAPLUS